



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estructuras poliméricas obtenidas mediante photoembossing de interés en óptica difractiva e ingeniería de tejidos

Autor

Alba Martínez Jiménez

Director

Carlos Sánchez Somolinos

Departamento de Física de Materia Condensada.

ICMA (CSIC-Universidad de Zaragoza)

Facultad de Ciencias – Departamento de Física de Materia Condensada

Junio 2016

Índice

1.	Introducción	1
	Técnicas convencionales de microestructuración:.....	1
	<i>Aplicación de moldes</i>	2
	<i>Aplicación de radiación selectiva sobre materiales</i>	3
	<i>Photoembossing</i>	5
	<i>Photoembossing holográfico pulsado</i>	6
2.	Motivación y objetivos de este trabajo.....	7
3.	Experimentación.....	8
	<i>Materiales</i>	8
	<i>Sistema/montaje empleado</i>	10
	<i>Caracterización de la topografía superficial de las microestructuras</i>	12
4.	Resultados y discusión.....	12
	<i>Exposición holográfica a alta temperatura</i>	15
	<i>Evolución temporal</i>	17
	<i>Influencia de la cantidad de fotoiniciador</i>	21
	<i>Influencia del periodo de la red. Estudio de periodos cortos</i>	22
5.	Resumen y Conclusiones	23
6.	Bibliografía.....	24

1. Introducción

Las estructuras poliméricas son utilizadas y tienen una gran importancia en numerosos y diversos campos de aplicación. El ejemplo más destacado es el uso de estas microestructuras en la fabricación de dispositivos microelectrónicos sobre obleas de silicio gracias al desarrollo de fotopolímeros y técnicas de microestructuración, lo que hizo posible la integración de componentes en estas obleas. Otras ramas que incluyen el uso de estas estructuras son la óptica [C. Witz et al. 2005; Z. Nie et al. 2008], por ejemplo en la fabricación de elementos de óptica difractiva (reflectores, difusores, redes de difracción) incorporados en visualizadores LCD, en el almacenamiento óptico de información, así como también en la creación de moldes para replicación de microestructuras e incluso en otros campos más insospechados como es el diseño de moda (produciendo efectos ópticos de difracción en las fibras usadas en la fabricación de las prendas textiles). [M. Dai et al. 2011; M. Dai et al. 2012 y K. Hermans et al. 2008]

Por otro lado, una de las aplicaciones más novedosas y destacables en los últimos tiempos se encuentra en el campo de la ingeniería de tejidos (biomedicina), en el cual se utilizan las microestructuras para realizar crecimientos celulares sobre ellas. De este modo, las estructuras proporcionan a las células que están proliferando una morfología específica de interés en el crecimiento de tejidos. Esto es posible debido a que las células, además de ser sensibles a elementos externos como las propiedades mecánicas o químicas del entorno inmediato, son capaces de percibir también la topografía del sustrato sobre el que crecen. [NFH. Brittain et al. 2014]

Es por todo ello que es de gran interés contar con materiales y técnicas para fabricar microestructuras de topografía controlada. A continuación, describiremos algunas de las diferentes técnicas convencionales empleadas para producir estructuras poliméricas. Posteriormente nos centraremos en el photoembossing y photoembossing pulsado, técnica empleada en este trabajo.

Técnicas convencionales de microestructuración:

Cada una de las siguientes técnicas tiene ventajas e inconvenientes respecto a las demás. La elección a la hora de seleccionar cuál es la más pertinente para realizar las estructuras viene determinada por la disposición económica y las necesidades de cada aplicación (forma y altura de la red necesaria y velocidad de producción, entre otros factores).

Las técnicas empleadas en la fabricación de microestructuras pueden diferenciarse en dos tipos, *bottom-up* y *top-down*. [CJ Hawker and TP Russel 2005; M. Geissler et al. 2004 y S. Cabrini and S. Kawata Cap. 1] Las denominadas *bottom-up* son en las que, para la creación de la estructura, se emplean átomos y moléculas que se ensamblan espontáneamente en estructuras organizadas. Esta aproximación es particularmente útil para la construcción de estructuras de nanómetros o decenas de nm. Un ejemplo de esta técnica es la técnica denominada autoensamblaje de copolímeros de bloque (BCs). Los copolímeros en bloque consisten en dos fragmentos de polímero químicamente distintos unidos por sus extremos mediante un enlace covalente. La diferencia existente entre los fragmentos del BCs hace que éstos tiendan a segregarse si bien la unión entre los dos fragmentos inhibe la macrosegregación. Debido al tamaño regular de los fragmentos, los BCs se autoensamblan

en morfologías bien definidas en la nanoescala, generalmente, en forma de cilindros, esferas o lamelas.

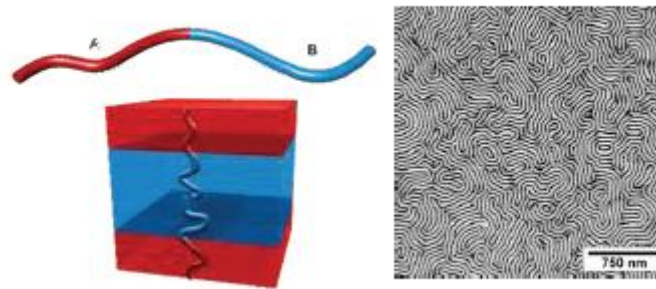


Figura 1 Estructura de un copolímero en bloque (BCs)

El hecho de tener ambos fragmentos propiedades químicas y físicas diferentes permite, en ocasiones, realizar una eliminación selectiva de uno de los componentes, obteniendo de este modo estructuras sobre el sustrato que pueden ser utilizadas como máscara litográfica. El problema en la aplicación de las técnicas *bottom-up* suele ser la dificultad de controlar el tamaño, posición, forma y dirección de la estructura en crecimiento (como por ejemplo la orientación de los cilindros de BCs).

Por otro lado, las técnicas denominadas como *top-down* hacen uso de las tecnologías disponibles (montajes ópticos, láseres o sistemas a gran escala) para transferir un patrón a un polímero u otro material.

Dado que la técnica estudiada y desarrollada en nuestro trabajo es una aproximación *top-down*, describiremos más en detalle a continuación algunas familias de técnicas de este tipo similares a la empleada en este trabajo.

Aplicación de moldes

Uno de los métodos más comunes empleado para la realización de las estructuras en polímeros es la replicación. Esta técnica consiste en obtener la microestructura mediante contacto mecánico, realizando presión entre el molde y el material polimérico. En esta técnica para poder realizar con éxito el moldeo del polímero se debe calentar previamente éste por encima de su temperatura de reblandecimiento o temperatura de transición vítrea, de este modo y después de haberse establecido el contacto se produce una reducción de temperatura hasta que el polímero se solidifica realizando de esta manera la fijación de la estructura. De este modo, una vez retirado el molde se obtiene la reproducción inversa de la estructura de relieve del molde empleado.



Figura 2 Fabricación de microestructuras mediante replicación

Una variante de esta técnica es la nanolitografía por impresión asistida por UV, en ella se utiliza una mezcla líquida que consta de un precursor de polímero y un fotoiniciador. Dicha mezcla se aplica como una capa delgada en un sustrato y se realiza presión con un molde transparente, la fijación de la impresión se realiza mediante la activación del fotoiniciador tras la aplicación de luz UV, y una vez polimerizado el precursor se retira el molde. De este modo se obtiene una réplica inversa exacta en el polímero del molde empleado. [Z. Nie et al. 2008]

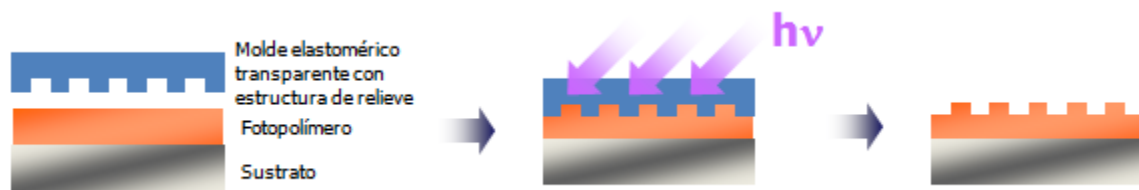


Figura 3 Fabricación de microestructuras en fotopolímero mediante nanolitografía por impresión asistida por UV

La ventaja de estas técnicas es que son muy rentables cuando se requieren grandes cantidades del mismo producto, dado que con un solo molde se pueden realizar miles de repeticiones. Estas técnicas pueden llegar a resoluciones de decenas de nanómetros. Por otro lado, uno de sus inconvenientes es que no todos los materiales pueden ser empleados en ellas ya que algunos se degradan a elevadas temperaturas, además de que la altura de las estructuras se limita para evitar problemas de deformación o fractura de la estructura polimérica al soltar ésta del molde. Es decir, el inconveniente físico de esta técnica radica en las fuerzas de adhesión entre el molde y la réplica inversa de la estructura. Una manera común de referirse a la altura de una estructura de relieve en superficie es mediante un factor denominado relación de aspecto (AR), el cual se define como el cociente entre la altura y la anchura de los motivos geométricos de la estructura. A través de esta técnica de fabricación obtenemos estructuras con un factor $AR \approx 1$. [C. Witz et al. 2005]

Asimismo si queremos aplicar estas técnicas en microelectrónica es necesario irradiar la muestra tras la retirada del molde con un haz de iones para retirar la fina película residual que queda en las partes correspondientes a las zonas altas del molde tras el proceso de fabricación.

Aplicación de radiación selectiva sobre materiales

Una de las técnicas más empleada en la fabricación de estructuras de relieve en superficie es la fotolitografía. En su concepción más tradicional, dicha técnica realiza la formación de la microestructura en un fotopolímero mediante la aplicación de radiación electromagnética (EM) a través de una máscara con zonas opacas y transparentes colocada en contacto con la muestra a irradiar. En el caso de usar fotorresina negativa en las zonas irradiadas (zonas transparentes de la máscara) se produce la activación del fotoiniciador desencadenando así la polimerización, la cual conlleva una disminución en la solubilidad de estas zonas. Tras este paso y mediante el uso de un disolvente selectivo se elimina el monómero de las zonas no irradiadas (etapa de revelado húmedo), quedando así únicamente el sustrato en esta zona y el fotopolímero fijado al sustrato en las zonas irradiadas. [C. Witz et al. 2005]

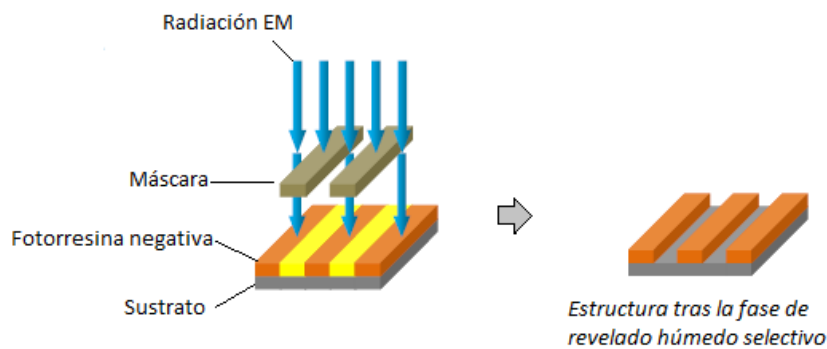


Figura 4 Fabricación de microestructuras mediante fotolitografía en una fotorresina negativa (en fotorresina positiva la estructura obtenida es la inversa)

Es por ello que esta técnica ha sido ampliamente empleada en la industria de los semiconductores debido a que las estructuras de relieve polimérico protegen la capa subyacente (normalmente de silicio) mientras que las áreas no protegidas pueden ser eliminadas completamente y por tanto se puede modificar el sustrato selectivamente.

Una variante de esta técnica es el photoembossing, el cual permite obtener también estructuras de relieve sobre resinas fotopolimerizables. Esta técnica es objeto de estudio en este trabajo por lo que hablaremos más adelante de ella con especial detalle.

Por otro lado, en esta técnica se encuentran inconvenientes tales como el alto coste económico debido a la necesidad de muchos pasos de procesamiento. Además del desgaste producido en las máscaras empleadas tras sucesivos usos (efecto que es observado sobre todo en la fotolitografía con UV) y el elevado coste de éstas.

También se tienen limitaciones intrínsecas debido a la difracción de la luz, lo que ocasiona una limitación en el tamaño de los motivos geométricos por la longitud de onda de luz empleada. Para poder aumentar la resolución de esta técnica se han ido empleando cada vez longitudes de onda más bajas llegando a emplear UV profundo. De este modo con el sistema apropiado es posible obtener estructuras con tamaños en un rango de algunas decenas de nanómetros. [M. Totzeck et al. 2007]

Un tipo de fotolitografía avanzada alternativa es la escritura por láser, en la cual el patrón en vez de producirse gracias al empleo de una máscara se obtiene mediante los movimientos de un haz focalizado sobre el sustrato. De este modo el láser produce la fotopolimerización en las zonas irradiadas por él y las zonas no irradiadas son eliminadas mediante un disolvente selectivo. [Z. Nie et al. 2008]

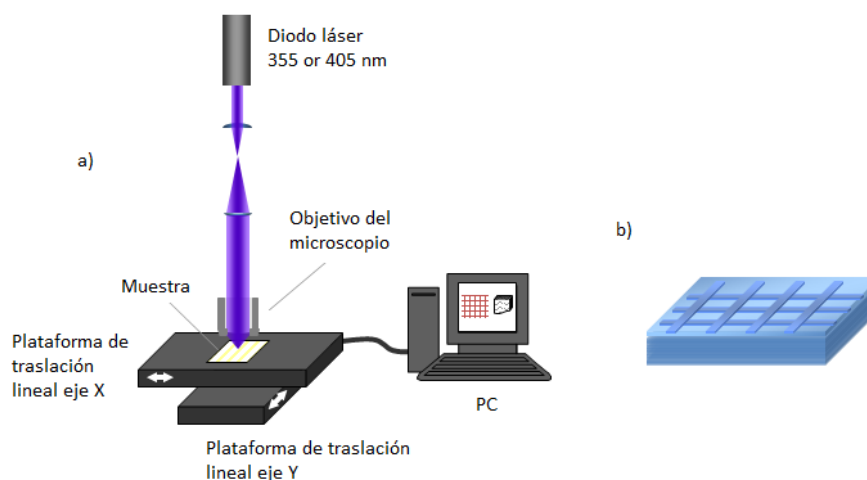


Figura 5 Fabricación de microestructuras en fotopolímero mediante escritura láser a) montaje b) ejemplo de estructura obtenida tras el proceso de revelado húmedo con un disolvente selectivo

La ventaja de esta técnica es que es posible realizar cualquier tipo de patrón diseñado en un ordenador (diseño CAD). Sin embargo, a diferencia de la fotolitografía con máscara en esta técnica no podemos exponer el patrón en un solo paso, sino que se requiere una exposición secuencial de las zonas a curar de la muestra lo que ocasiona la ralentización del proceso.

Con esta técnica fotolitográfica obtenemos comúnmente resoluciones de micrómetros. Sin embargo, una mejora de la resolución en estas técnicas con radiación se obtiene mediante el empleo de sistemas basados en haces de electrones o iones llegando a alcanzar resoluciones del orden de 10nm. [S. Cabrini and S. Kawata cap. 2-4. 2012]

Photoembossing

El photoembossing es una técnica fotolitográfica que ha sido explorada en estos últimos años para la formación de estructuras de relieve en películas delgadas de polímero. Esta técnica tiene la peculiaridad de que el crecimiento de dichas estructuras se realiza mediante un proceso de calentamiento (etapa de revelado térmico) y no por la eliminación de material mediante disolventes, es decir no es necesaria la etapa de revelado húmedo.

El primer paso en esta técnica, como en otras técnicas fotolitográficas, comienza con la irradiación a temperatura ambiente (RT) de la muestra con luz UV, generalmente a través de una máscara con patrón colocada sobre ella, produciendo así la activación selectiva del fotoiniciador en las zonas irradiadas. La mezcla utilizada debe tener una temperatura de transición vítrea superior a RT para evitar de este modo que la máscara se quede pegada a la muestra. Por este motivo a temperatura ambiente la movilidad molecular en la muestra es reducida por lo que la polimerización se encuentra inhibida. [C. Sánchez et al. 2005]

Una vez retirada la máscara la muestra es calentada por encima de su temperatura de transición vítrea aumentando de este modo la movilidad molecular, así se produce una fuerte activación espacialmente selectiva de la polimerización a partir de los radicales generados en el proceso de

exposición con máscara. El monómero es consumido en las zonas irradiadas lo que produce un déficit y por consiguiente una modulación de la concentración de monómero. Esto induce un flujo neto de monómero sin reaccionar de las zonas no expuestas hacia las zonas irradiadas. Mediante este proceso el material se deforma (aumentando localmente su volumen) creando así una estructura de relieve superficial con los mismos motivos geométricos que la máscara. Tras este desarrollo la muestra es iluminada por completo con luz UV y se le realiza una segunda etapa de calentamiento para obtener la fijación total de la microestructura al producirse entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas y evitar de este modo cualquier reacción a partir de materiales que no han reaccionado.

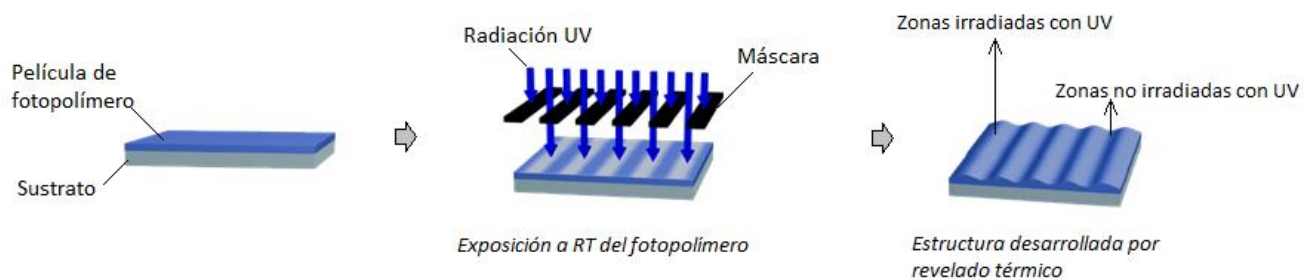


Figura 6 Fabricación de microestructuras en fotopolímero mediante photoembossing (etapa de fijación no mostrada en el esquema)

Una alternativa a la exposición con máscaras para la realización de estructuras mediante photoembossing es la utilización de holografía. Con esta técnica la estructura que se obtiene proviene de la interferencia que se produce al realizar la incidencia sobre la película de dos o más haces de luz coherentes procedentes de un mismo láser UV continuo.

Una de las ventajas del photoembossing es que podemos realizar múltiples exposiciones en una misma muestra antes de desarrollar las estructuras (procedimiento que se realiza durante la primera fase de calentamiento, evitando de este modo la alteración de la trayectoria de la irradiación en las siguientes exposiciones). Además, al no realizar la etapa de revelado (formación de la estructura) mediante disolventes resulta más atractivo económica y medioambientalmente en la realización de estructuras en grandes superficies. [C. Witz et al. 2005]

Por otro lado, una desventaja de esta técnica es que la forma final viene determinada por la difusión y tensión superficial de la muestra y que las alturas de las estructuras son limitadas. Las estructuras obtenidas mediante photoembossing son típicamente de entre 2.5-20 micras de anchura y menos de 0.1-1 micras de altura respectivamente, obteniendo de este modo un factor $AR \approx 0.05$. [K. Hermans 2009] Además otra desventaja del empleo de holografía con láser continuo es la sensibilidad que presenta a vibraciones y la dificultad de obtener un buen patrón de interferencia en tiempos de exposición largos.

Photoembossing holográfico pulsado

Un método alternativo que mejora las características del photoembossing por holografía interferencial es la sustitución del láser continuo por un láser pulsado para la construcción de las estructuras. De este modo, la irradiación se produce por la interferencia de dos haces de luz UV

procedentes de un láser pulsado, siendo el resto del procedimiento idéntico al descrito anteriormente.

Esta alternativa ya ha sido explorada mediante registros de microestructuras realizadas con pulsos de 4 nanosegundos, demostrando la viabilidad de esta técnica para obtener estructuras con AR similares a los obtenidos con láser continuo y máscara. Además, debido a los tiempos cortos de exposición, el registro es insensible a las vibraciones del entorno a diferencia de lo ocurrido en la holografía con láser continuo que requiere de entornos libres de vibraciones. [O. Picot et al. 2013]

2. Motivación y objetivos de este trabajo

La relación de aspecto que actualmente se puede obtener por las técnicas de photoembossing convencional es, como se ha comentado, a menudo demasiado baja. Por este motivo se han estudiado alternativas para poder aumentar este parámetro. Un ejemplo de ello es el uso de aditivos, tales como inhibidores, que controlan el proceso de polimerización. Esta alternativa permite aumentar de manera significativa la relación AR (hasta un factor 7), aunque se tiene también una modificación en la forma de las estructuras obtenidas. [K. Hermans et al. 2007 y J. Perelaer et al. 2008] Además para el caso de aplicaciones biomédicas, estos aditivos pueden resultar ser tóxicos para las células. [NFH. Brittain et al. 2014]

A la vista de los resultados obtenidos, el objetivo de este trabajo es estudiar una alternativa que mejore la relación de aspecto de las estructuras de relieve realizadas mediante photoembossing holográfico pulsado sin necesidad de aditivos.

Tal y como se ha comentado en la realización de estructuras mediante photoembossing con máscara el proceso de iluminación y la etapa de revelado térmico están desacopladas para evitar la adhesión de la máscara a la muestra. Sin embargo, en photoembossing holográfico pulsado no existe este problema al ser una técnica de no contacto, de modo que tenemos la posibilidad de realizar la exposición de la muestra al mismo tiempo que mantenemos la muestra a elevadas temperaturas. De esta manera la polimerización puede tener lugar inmediatamente después de la escisión del fotoiniciador a diferencia de en el proceso habitual en el que ambos eventos están separados en el tiempo.

Por tanto el objetivo principal de este trabajo es realizar un estudio sistemático de este procesado alternativo aun no explorado. Para ello se han llevado a cabo experimentos de exposición holográfica pulsada sobre muestras a alta temperatura y se ha realizado una comparación con las estructuras obtenidas mediante el procedimiento convencional de exposición a temperatura ambiente (RT) y desarrollo de la estructura a elevada temperatura. Al mismo tiempo, se han explorado de manera exhaustiva la influencia de la temperatura en este proceso. Además se ha investigado de manera preliminar el efecto de la concentración de fotoiniciador y el periodo de la estructura en la altura de las microestructuras.

3. Experimentación

Con el fin de realizar una comparación exhaustiva entre las estructuras obtenidas en este trabajo con las obtenidas por el método convencional de photoembossing, empleamos una mezcla modelo de polímero, monómero multifuncional y fotoiniciador ya estudiada en este campo. [C. Sánchez et al. 2005 y O. Picot et al. 2013]

Material

En este estudio los materiales empleados en la preparación de la mezcla utilizada fueron Polibencilmetacrilato (PBMA) como polímero empleado el cual ayudará a dar estabilidad mecánica a la muestra, Dipentaeritritol-penta/hexa-acrilato (DPPHA) como monómero reactivo multifuncional con 5 ó 6 grupos acrilatos que tomará parte en la polimerización formando una red fuertemente entrecruzada, Irgacure 369 (Irg369) como fotoiniciador el cual sigue un mecanismo de escisión molecular inducido por UV produciendo radicales libres que darán paso a la polimerización, y finalmente propilenglicol-monometil-eter-acetato (PGMEA) empleado como disolvente para homogeneizar la muestra y facilitar la preparación de las películas sobre el sustrato. Este último se evaporará por completo una vez realizadas las películas por lo que no formará parte de las muestras que irradiemos.

Tanto el disolvente como el monómero (DPPHA) fueron suministrados por Sigma-Aldrich, mientras que el fotoiniciador fue suministrado por Ciba-Geigy y el polímero (PBMA) por Scientific Polymer Products, Inc.

Las estructuras químicas de los componentes de nuestra mezcla son:

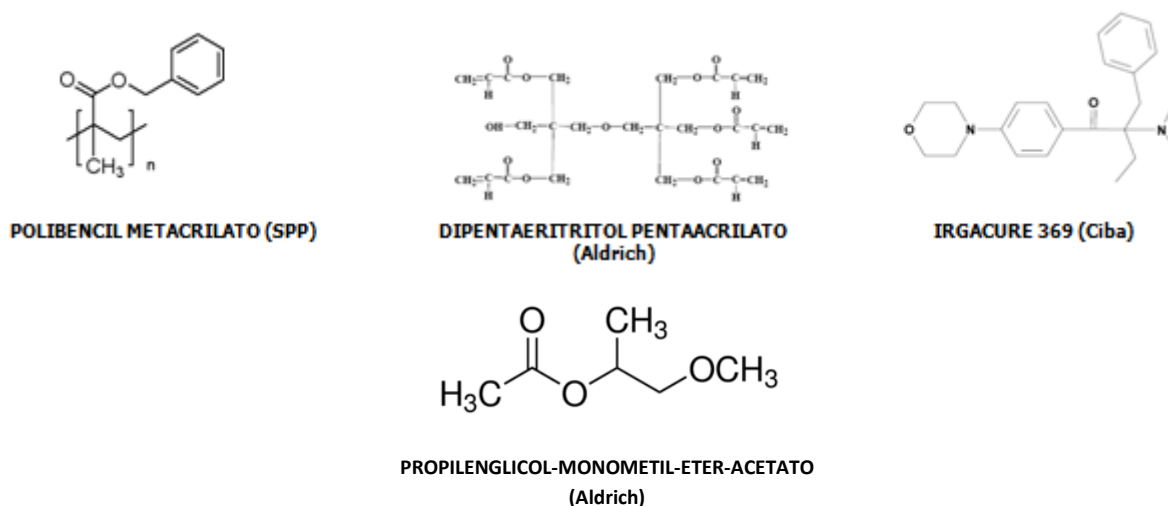


Figura 7 Estructuras químicas de los componentes empleados. El monómero representado es el dipentaeritritol penta-acrilato (5 grupos acrilatos), sin embargo el empleado realmente es una mezcla de éste con dipentaeritritol hexa-acrilato (6 grupo acrilatos)

La mezcla de fotopolímero se preparó a partir de PBMA y de monómero DPPHA en una proporción de peso 1:1 y añadiendo una proporción de fotoiniciador del 5% del peso total de sólido empleado (PBMA y DPPHA). Los compuestos en estas proporciones fueron disueltos en PGMEA, empleando

una proporción en peso para el disolvente de 2:1 respecto al monómero utilizado. Así una mezcla típica contiene 3g de DPPHA, 0.3g Irg369, 3g de PBMA y 6g de PGMEA.

Con esta formulación, la polimerización que tiene lugar durante la creación de la microestructura en nuestra muestra es denominada fotopolimerización radicalaria. [WA Green 2010 y LH Sperling 2006] Dicha polimerización consta de tres fases; la primera de ellas es la iniciación la cual se produce al irradiar la muestra originando la ruptura del fotoiniciador, dando lugar a radicales libres capaces de iniciar la reacción de polimerización (Figura 8 a). El monómero presente es atacado por un radical libre produciéndose la unión entre ellos. El radical se transfiere al monómero haciendo que éste sea capaz de reaccionar con nuevos monómeros (Figura 8 b).

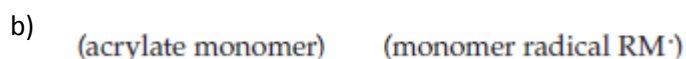
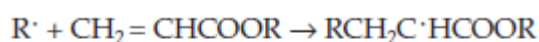
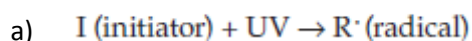


Figura 8 Etapa de iniciación de la polimerización radical. a) Rotura del fotoiniciador b) Ataque al grupo acrilato del monómero por el radical R producido en la fase a) (Reproducido de WA Green 2010)

La segunda fase se denomina propagación (Figura 9), en ella se van adicionando a la cadena los monómeros.

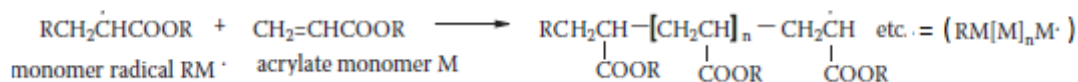


Figura 9 Etapa de propagación de la polimerización radical (Reproducido de WA Green 2010)

Por último se produce la etapa de terminación, ésta etapa puede producirse bien por combinación (unión de dos radicales libres originando una única cadena) (Figura 10) o por desproporción en donde un hidrógeno se transfiere de una cadena a otra originando dos cadenas independientes.

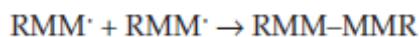


Figura 10 Etapa de terminación por combinación de la polimerización radical (Reproducido de WA Green 2010)

Sin embargo, en nuestro caso el resultado final no es una cadena lineal como el que muestra la Figura 10 sino una red polimérica. Esto es debido a que el monómero empleado es multifuncional, es decir, un mismo monómero al tener varios grupos acrilatos puede formar parte de varias cadenas produciendo así un sistema entrecruzado o red polimérica. (Figura 11)

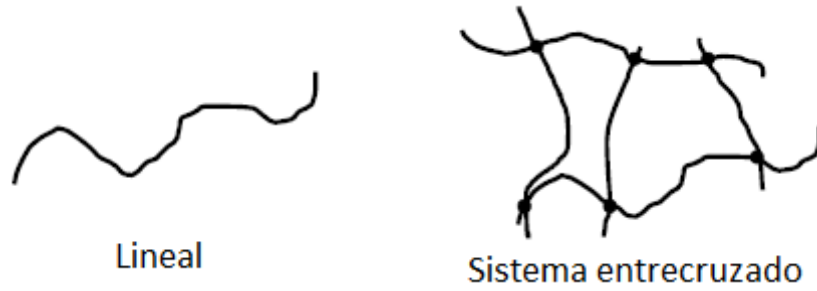


Figura 11 Representación de una cadena lineal y una red polimérica

La realización de las películas delgadas sobre los sustratos de vidrio empleados fue mediante centrifugación (Spin-coater a 50rpm durante 60s), tras la cual se realizó la evaporación del disolvente residual en una placa calefactora a 80°C durante 10 min. De este modo, se obtuvieron películas de buena calidad de un espesor medio de 9 micras, dicho espesor se obtuvo mediante microscopía confocal.

Sistema/montaje empleado

En el montaje holográfico que empleamos en este trabajo hacemos uso de dos haces de luz linealmente polarizada con polarización vertical, los cuales se propagan en el plano XY e interfieren formando un ángulo 2θ entre sí en el plano ZY de la película (Figura 12). Pese a que este tipo de montaje ya había sido empleado con anterioridad en el grupo, fue necesaria su puesta en marcha en una nueva mesa óptica en las primeras semanas de desarrollo de este trabajo.

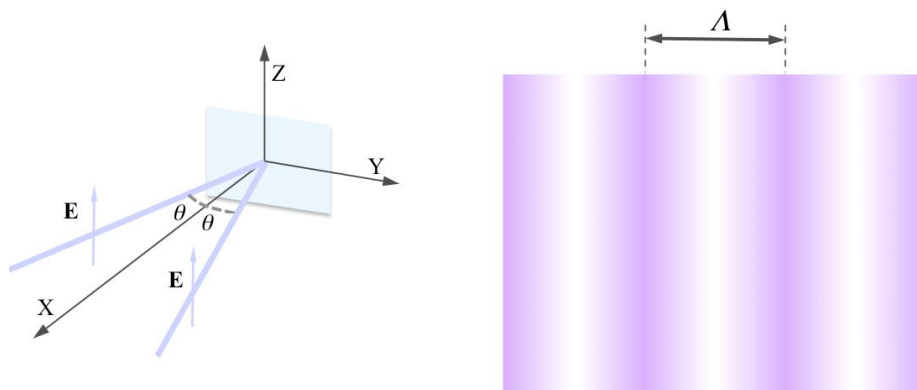


Figura 12 Esquema de los haces linealmente polarizados empleados en la grabación holográfica e interferencia resultante con periodo Λ

En dicho montaje (Figura 13) como fuente de luz empleamos un láser pulsado Nd-Yag acoplado a módulos de segundo y tercer armónico, el cual emite pulsos de luz láser UV linealmente polarizada con polarización vertical de 355nm con una duración de 4ns. Además se colocó en nuestro sistema óptico un diafragma a la salida del láser para eliminar los haces residuales de 532nm (debidos al módulo de segundo armónico) y tras él, un divisor de haz que refleja aproximadamente el 8% de la intensidad incidente hacia un detector de energía, pudiendo obtener así un control de la energía con la que irradiamos en cada pulso las películas de fotopolímero. Dichas energías son ajustadas mediante la modificación del retraso (*delay*) entre la excitación de las lámparas (*Flashlamp*) y la activación del modulador del factor de calidad de la cavidad (*Q-switch*) de nuestro láser.

Además se realizó una expansión del haz de luz láser mediante la instalación en nuestro sistema de un telescopio de galileo (x3) para poder seleccionar una región de estudio homogéneamente irradiada en nuestra muestra. Dicha región de estudio se estableció cuadrada mediante la instalación de una ventana de $3.6 \times 3.25 \text{ mm}^2$ inmediatamente delante de la muestra.

Los dos haces que nos proporcionan el patrón de interferencia sinusoidal en nuestras muestras se obtuvieron gracias a la instalación de un divisor de haz (50:50), el cual produce dos haces de igual intensidad.

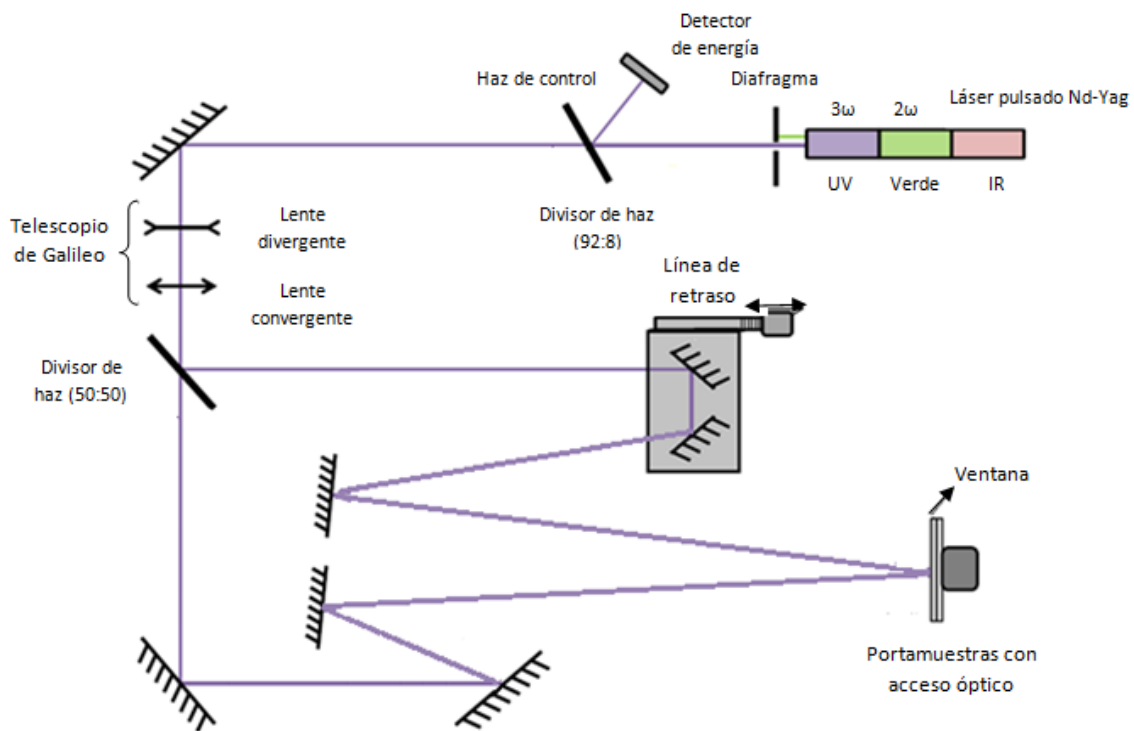
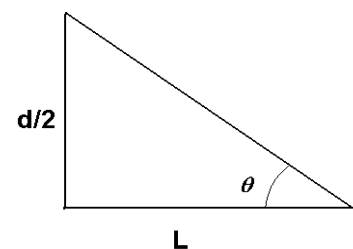


Figura 13 Esquema del sistema empleado para crear las microestructuras a lo largo de todo el trabajo

Para poder obtener interferencias con buen contraste para este trabajo, debido a la corta longitud de coherencia presente en el láser empleado (inherente a la corta duración del pulso), colocamos en nuestro sistema óptico una línea de retraso (brazo móvil). El cual nos permitió realizar la optimización de los caminos ópticos recorridos para obtener así haces coherentes en la región de la muestra, requisito indispensable para la realización de holografía. Para el resto del guiado de los haces a lo largo de los distintos caminos se emplearon espejos dieléctricos optimizados para luz UV con una reflectividad muy elevada ($R \approx 99\%$ para el ángulo óptimo de incidencia).

Finalmente los dos haces se hacen interferir sobre la muestra con un ángulo de 2θ entre ellos. En nuestro caso, para la gran mayoría de los experimentos, dado que la distancia (L) entre los últimos espejos del recorrido de los dos haces y el soporte en el que se produce la interferencia sobre el sustrato es de aproximadamente 136.4 cm y teniendo en cuenta que la distancia entre los espejos (d) es del entorno de 5.4 cm obtenemos un ángulo 2θ aproximado de 2.27° .



Así el patrón de interferencia grabado sobre nuestras muestras tiene un periodo Λ dado por:

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2 \cdot \sin(\theta)}$$

Siendo λ_0 la longitud de onda de los haces y 2θ el ángulo entre los dos haces que interfieren. En nuestro experimento obtenemos un periodo aproximadamente de 9 micras. Dicho periodo se confirmó mediante su medida sobre la sección transversal de las propias microestructuras obtenida mediante microscopía confocal.

Caracterización de la topografía superficial de las microestructuras

Todas las medidas realizadas de las alturas de las estructuras en este trabajo se obtuvieron mediante un microscopio confocal Dual Sensofar PLμ 2300 realizando un barrido desde el centro de 51 planos en total con un objetivo EPI 50X. La estadística empleada para la estimación de la altura es la media de las medias de 3 alturas pico-valle de 3 zonas distintas de una misma muestra.

Otro microscopio utilizado para la caracterización de las muestras fue el microscopio de barrido electrónico (SEM) que nos permitió observar la morfología de las estructuras obtenidas.

4. Resultados y discusión

A fin de realizar la comparación planteada en este trabajo comenzaremos reproduciendo las microestructuras de relieve en superficie mediante el procedimiento convencional (registradas a temperatura ambiente y desarrolladas a alta temperatura) perfectamente conocidas y caracterizadas en photoembossing pulsado.

Para ello realizamos la irradiación de la película colocada en el soporte a RT con un único pulso de luz láser. En esta primera etapa se produce la formación de los radicales libres debidos al fotoiniciador existente y el ataque al monómero, no obstante, debido a que la movilidad a RT es muy limitada, es sabido que prácticamente no se produce desarrollo de la estructura lo que explica el hecho de que apenas se aprecie difracción de luz en la región irradiada. [O. Picot et al. 2013]

A continuación, trasladamos la muestra a una placa calefactora a 80°C durante 10 minutos para el desarrollo de las estructuras. En la fase de revelado térmico (aplicación de 80°C de temperatura mediante una placa calefactora) se produce un aumento de la movilidad molecular y por consiguiente un aumento de la polimerización, realizando de este modo el desarrollo completo de la microestructura. Esto da como resultado un aumento de la difracción que se observa en la muestra. (Este hecho se estudiará más a fondo más adelante en el apartado de evolución temporal).

Tras este paso se realizó una exposición de 5 minutos a toda la muestra con una lámpara de EXFO Omnicure S2000 (10 mW/cm² en la muestra), para activar el fotoiniciador en toda la película, seguido de una segunda etapa de calentamiento a 80°C para fijar del todo la microestructura de relieve creada.

En la Figura 14 se presenta la topografía típica medida mediante microscopía confocal de una de las muestras:

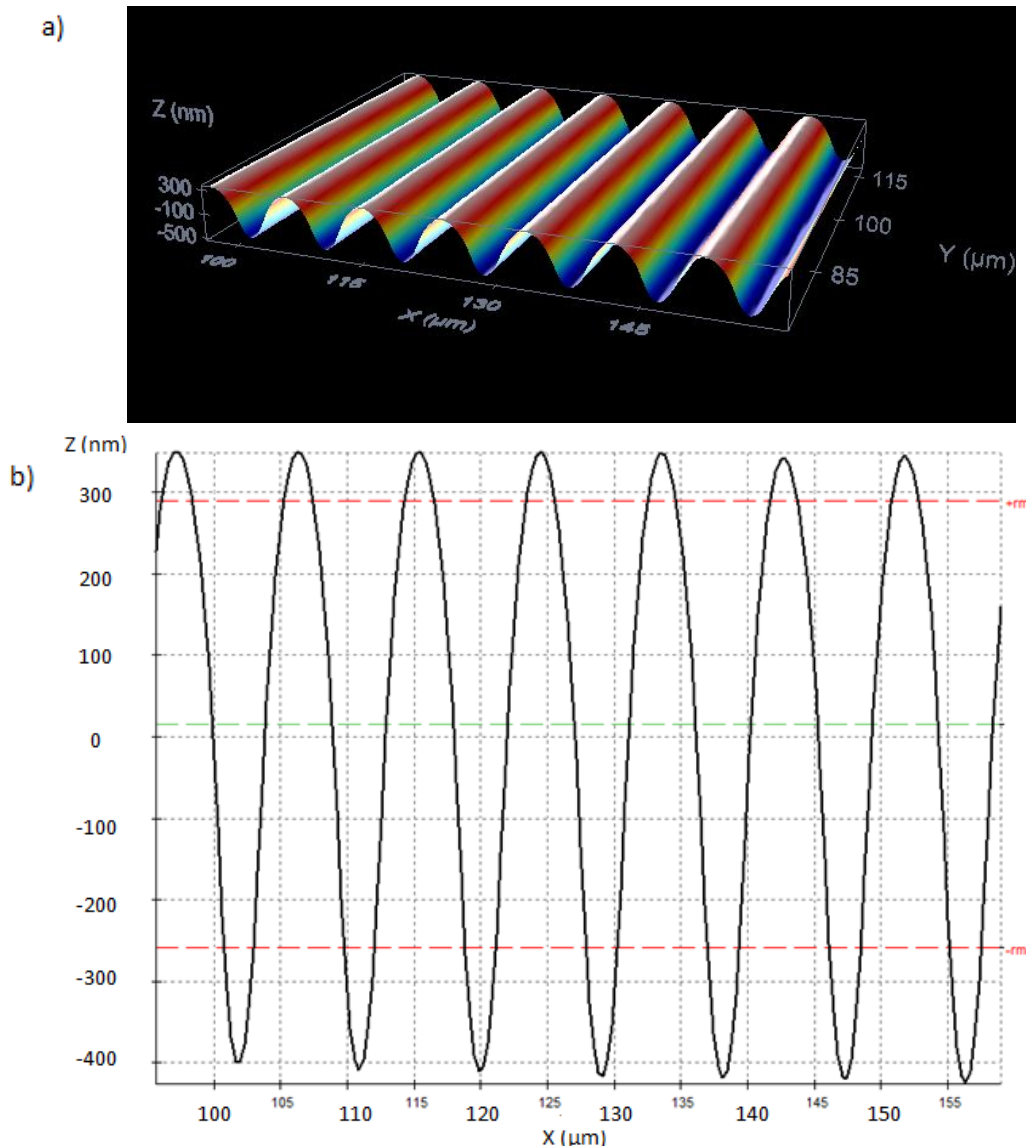


Figura 14 a) Topografía y b) sección transversal de una misma microestructura creada tras el proceso de photoemboising pulsado con exposición a RT seguida de calentamiento a 80°C

Para estudiar la influencia de la energía del pulso en la microestructura formada, realizamos el proceso completo descrito anteriormente para muestras expuestas a distintas energías. En la Figura 15 se muestra la relación obtenida de la altura de nuestra estructura en función de la dosis de energía en cada pulso irradiada sobre ella a temperatura ambiente (RT) y calentada después a 80°C durante 10 minutos (puntos experimentales representados con cuadros rojos).

Se puede observar que a muy bajas energías apenas tenemos altura en la estructura, esto es debido a que con estas dosis la cantidad de fotoiniciador que ha producido radicales libres es muy pequeña. Por este motivo, el consumo de monómero en estas zonas es pequeño y por tanto la modulación de composición que se induce es pequeña, de modo que apenas se produce difusión de monómero de unas zonas a otras.

Para muestras en las que se aplican pulsos más energéticos obtenemos una mayor cantidad de fotoiniciador que produce radicales libres, por ello obtenemos un mayor grado de polimerización y

por tanto mayor gradiente de composición y subsiguiente difusión. La dosis óptima de energía se obtiene para un valor entorno a 4 mJ/cm^2 , alcanzando una altura entorno a 750 nm .

Sin embargo, un exceso de excitación del fotoiniciador produce una disminución de la altura, esto se ha achacado a que la difusión de monómero de las zonas no expuestas a las irradiadas está obstaculizada por la alta densidad de reticulación producida por la gran cantidad de radicales libres en esas zonas. A la vista de los datos obtenidos se puede indicar que se realizó con éxito la reproducción de los resultados obtenidos previamente reportados en la literatura con el nuevo montaje implementado en este trabajo. [O. Picot et al. 2013]

Por otro lado, en este trabajo hemos realizado un estudio más exhaustivo de la influencia de la temperatura de curado. Para ello realizamos de nuevo el mismo proceso de formación, explicado anteriormente, a temperatura ambiente pero realizando el desarrollo de la estructura a diferentes temperaturas. En la Figura 15 se aprecian los resultados obtenidos realizados a RT aplicando diferentes temperaturas en la primera fase de calentamiento (60°C y 100°C , representados mediante triángulos verdes y rombos azules respectivamente).

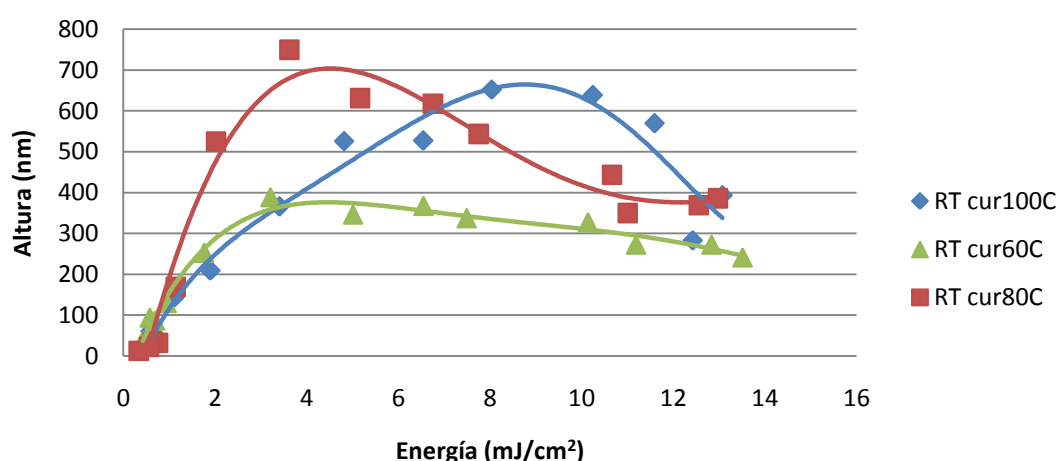


Figura 15 Alturas del relieve en función de la dosis de energía para diferentes temperaturas de curado (las líneas se han dibujado para guiar el ojo)

Puede observarse que las menores alturas se obtuvieron con las muestras realizadas con una fase de curado a 60°C . Este hecho, que ha sido observado en estudios previos realizados con máscara [C. Sánchez et al. 2005] se achaca a que a temperaturas bajas tenemos una menor movilidad de las moléculas de nuestra muestra.

Por otro lado, se aprecia que las alturas logradas mediante un curado de 100°C son mayores que las elaboradas a una temperatura de curada de 60°C pero menores que las de 80°C . Para el caso de realizar la etapa de curado a 100°C también se aprecia un cambio en la posición de la altura óptima. Esto puede deberse a que al encontrarnos en elevadas temperaturas tenemos un exceso de movilidad lo cual puede producir una migración no deseada de monómero de zonas irradiadas a no irradiadas, disminuyendo así la modulación y por consiguiente la difusión entre regiones y el relieve.

A la vista de los resultados obtenidos podemos concretar que realizando la exposición del patrón interferencial a temperatura ambiente las alturas óptimas se alcanzan realizando la fase de desarrollo a 80°C.

Podemos concluir de esta primera etapa que con esta metodología de photoembossing pulsado se ha obtenido un estudio sistemático de la altura de las microestructuras de relieve en función de la dosis de energía aplicada consistente con los resultados obtenidos por los experimentos llevados a cabo mediante photoembossing con máscara previamente reportados en la literatura [C. Sánchez et al. 2005].

Además de los mostrados, se realizó el estudio con una fase de curado de 120°C. Sin embargo en este caso al encontrarnos en una temperatura tan elevada se produce una deformación de la superficie lo que implica una pérdida en la calidad de las películas y de las estructuras. Por este motivo la formación de grabados con pulsos de poca energía es prácticamente imposible. Debido a este hecho, no se han incluido estas estructuras en este trabajo centrándonos de este modo en la comparación y estudio de las estructuras creadas hasta temperaturas de curado de 100°C.

En la Figura 16 se puede observar la degradación de la calidad de la superficie polimérica tratada a 120°C en comparación de la superficie calentada a 80° C.

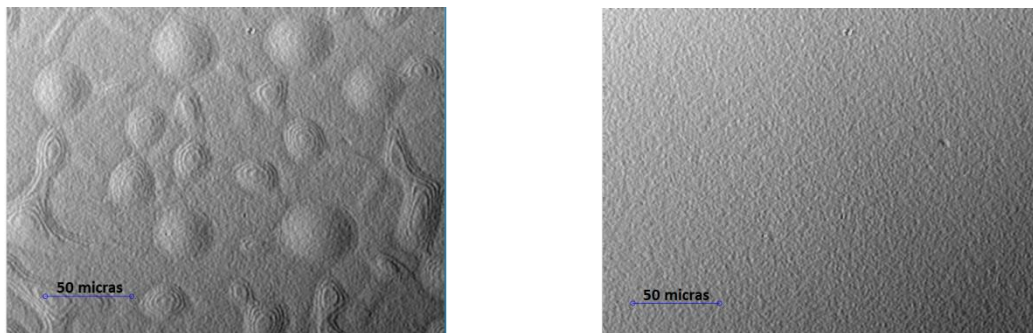


Figura 16 Bases obtenidas de la muestra sin exponer a temperatura de 120°C (izq) y 80°C (dcha) junto con una representación en ellas de una barra de control de 50 μ m

A continuación, nos centramos en la construcción de las estructuras bajo la alternativa de exposición holográfica a alta temperatura.

Exposición holográfica a alta temperatura

Para la realización de las estructuras mediante esta alternativa, objetivo principal de este trabajo, mantenemos el portamuestras con acceso óptico en el que colocamos nuestra muestra a la temperatura de curado deseada. Una vez estabilizada la temperatura de la muestra, ésta es irradiada con la interferencia pulsada y mantenida a esa temperatura durante 10 minutos. De esta manera la polimerización puede darse desde el instante de la exposición, el cual ya se realiza a la temperatura de desarrollo.

Transcurridos los 10 minutos indicados, y tras haber enfriado la muestra a RT, realizamos la exposición completa de la muestra y la segunda fase de calentamiento igual que en el caso anterior con exposición a temperatura ambiente para fijar nuestra estructura.

En la Figura 17 vienen recogidas las alturas obtenidas mediante este procedimiento para distintas temperaturas de fase de curado.

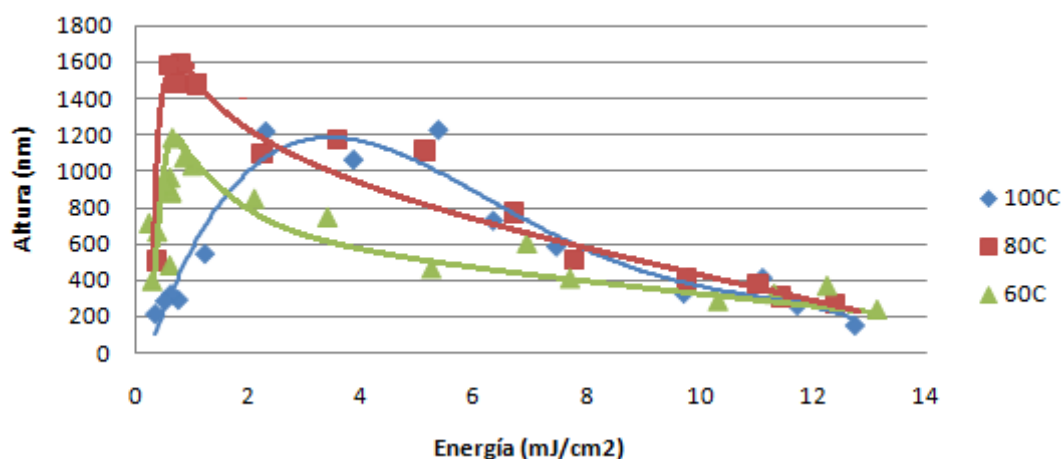


Figura 17 Alturas del relieve en función de la dosis de energía aplicada durante la fase de curado a diferentes temperaturas (las líneas se han dibujado para guiar el ojo)

Podemos observar que para los tres casos estudiados de nuevo obtenemos una tendencia en las curvas similar a la obtenida en el caso de realizar las estructuras mediante photoembossing pulsado con exposición a RT y subsiguiente calentamiento. Es decir, de nuevo observamos un óptimo de dosis de energía y una disminución de altura para las dosis de energía sub-óptima y para las muestras sobreexpuestas (por encima del óptimo). Así como también obtenemos que la fase de calentamiento idónea en la que se obtienen las mayores alturas es de nuevo la realizada a una temperatura de 80°C.

Sin embargo es clara la mejora conseguida en la altura obtenida mediante esta técnica, pues en el óptimo llegamos a alcanzar alturas de 1.2 micras (en el caso de curado a 60°C y 100°C) e incluso de ≈ 1.6 micras para las realizadas a 80°C, es decir más del doble de los ≈ 750 nm obtenidos en el caso de realizar la exposición a RT y calentar después a 80°C. Además con esta alternativa obtenemos que las alturas mínimas alcanzadas mediante pulsos de muy reducida energía (tan pequeñas como 0.33 mJ/cm^2) son de entorno a 200 nm mientras que en el caso realizado a RT apenas se apreciaba nada a estas energías, dado que se obtenían alturas de entorno a 2 nm en los tres casos (que en las medidas de perfil se confunden con la rugosidad intrínseca de la película).

Por otro lado, mediante esta modificación no solo obtenemos alturas mayores sino que también reducimos a más de la mitad la dosis de energía óptima requerida para crear las microestructuras, sea cual sea la temperatura a la que realizamos la fase de curado. Llegando a alcanzar incluso para el caso de realizar el desarrollo a 80°C una disminución de casi el 80% dado que pasamos de una energía óptima de 3.6 mJ/cm^2 realizando la exposición interferencial a RT a un valor de $\approx 0.8 \text{ mJ/cm}^2$ en el caso de realizarla a alta temperatura.

Centrándonos en las condiciones óptimas de curado y energía, realizamos a continuación un estudio más detallado de las estructuras obtenidas a RT y a elevada temperatura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

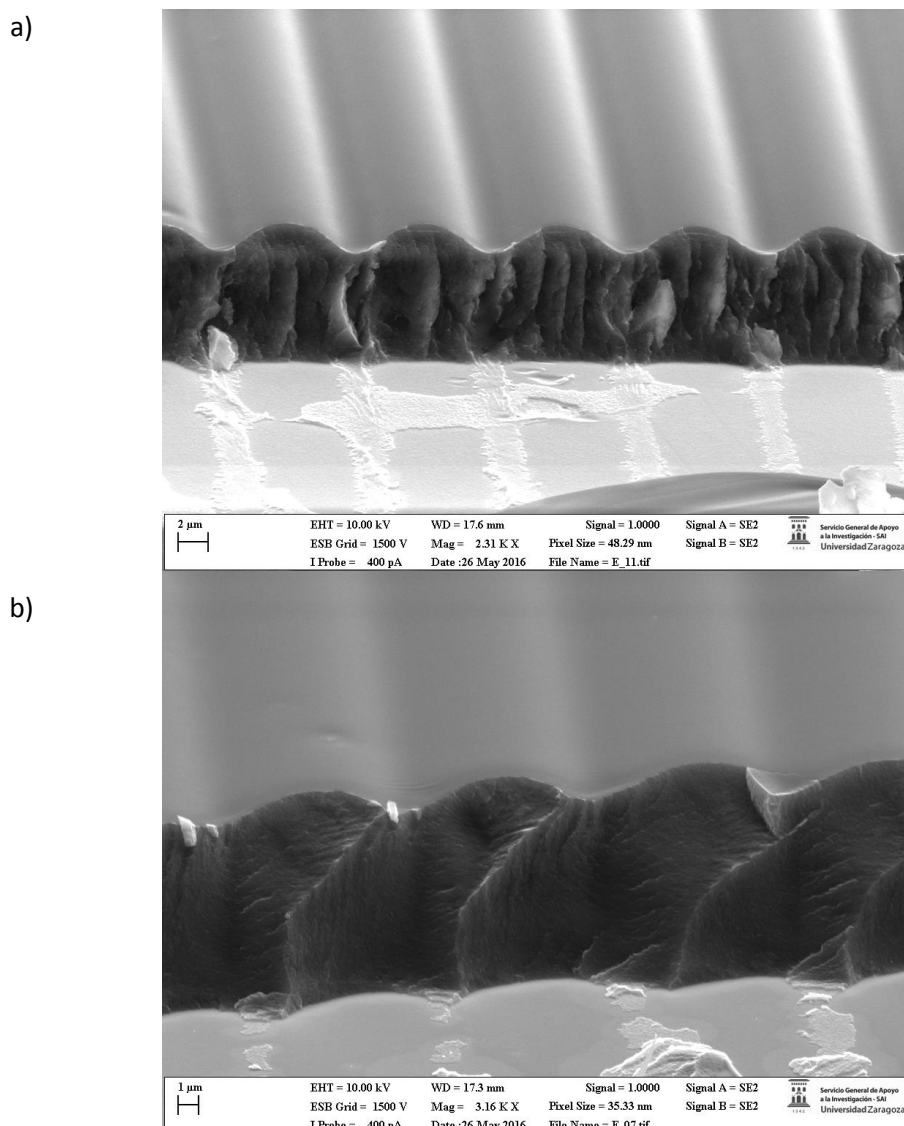


Figura 18 Imagen obtenida con SEM de una muestra procesada a) con exposición a 80°C y b) con exposición a RT y curado a 80°C. También se ha representado en las figuras una barra de control de 2 μm y 1 μm respectivamente

De este modo se puede apreciar mejor la mejora obtenida en las alturas de las microestructuras de relieve superficial realizadas y la morfología suave sinusoidal de éstas.

Evolución temporal

Con el fin de conocer mejor la dinámica de evolución de las microestructuras en las temperaturas óptimas de curado hemos medido en torno a las energías óptimas y durante toda la fase de formación de las estructuras (periodo de 10 minutos a alta temperatura tras la exposición), la energía difractada por la red de relieve superficial que se forma en la muestra. Para ello hemos asociado al montaje un láser de He-Ne (633nm) que incide sobre la película. Este láser se puede utilizar sin

problemas dado que no es capaz de generar radicales libres en el fotoiniciador, por lo que no afecta a las condiciones de procesamiento de la estructura en el fotopolímero.

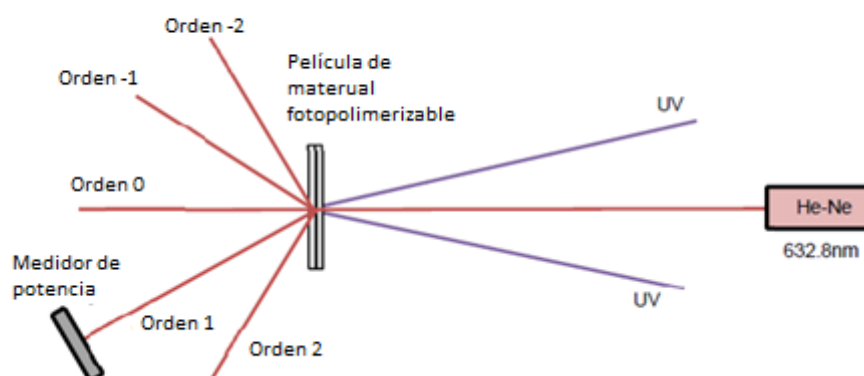


Figura 19 Montaje experimental para estudiar la eficiencia de difracción de la red de relieve

La intensidad del primer orden de magnitud difractado (orden $q=+1$) la obtenemos mediante un medidor de potencia con un filtro interferencial, el cual evita la medida de cualquier luz distinta a los 633nm.

Al incidir el haz de He-Ne sobre la muestra aparecen múltiples órdenes de difracción, lo cual es propio de redes de difracción delgadas, a diferencia de las redes gruesas las cuales presentan un único orden de difracción que se observa en la condición de ángulo Bragg. Hemos comprobado que la contribución principal a la difracción en las redes creadas por esta técnica de photoembossing proviene de la red de relieve. Para ello hemos colocado unas gotas sobre nuestra red de pentaeritritol tetra-acrilato el cual tiene un índice ($n = 1.48$) cercano a nuestro material y hemos observado que la difracción en todos los órdenes, que es claramente visible al ojo, cae fuertemente llegando a ser difícilmente perceptible a simple vista, pasando para el orden $q=+1$ de un valor del 31.6% a uno menor que 0.5%.

Para poder diferenciar entre hologramas delgados o gruesos se utiliza el parámetro Q definido como:

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2}$$

Donde λ es la longitud de onda del haz, d altura de la estructura de relieve holográfica producida, n el índice de refracción del medio de registro y Λ el espacio entre las franjas. En nuestro caso $\lambda=633$ nm, $d \approx 1.6$ μm (en el relieve óptimo obtenido), $\Lambda=9$ μm y suponemos que el índice de refracción se mantiene constante en $n=1.5$ a pesar de las difusiones de monómero que se producen en la formación de la estructura.

Con estos valores obtenemos un valor de $Q \approx 0.05$, por lo que queda constatado que los hologramas con los que estamos trabajando son hologramas delgados ($Q < 10$). [RJ Collier 1971]

En hologramas delgados la eficiencia de red (η_q), la cual se define como la fracción de potencia de luz incidente que encontramos en el orden q , es proporcional al cuadrado de la función de Bessel del

orden q (J_q). Es decir, la eficiencia para los distintos órdenes q de difracción para hologramas delgados viene dada por [JW Goodman 1968]:

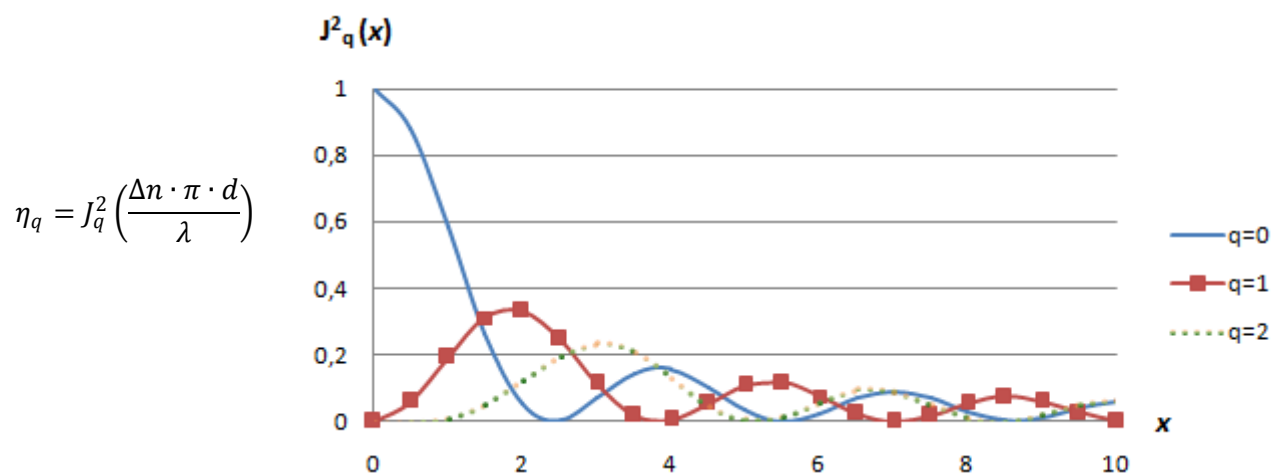


Figura 20 Eficiencia de una red sinusoidal para órdenes $q = 0, 1$ y 2 de difracción

Siendo d la modulación (pico-valle) del espesor de la red, λ la longitud de onda del haz y Δn la diferencia del índice de refracción del polímero y del aire.

Como puede apreciarse en la Figura 20 cuando el producto $\Delta n \cdot d$ es cero la eficiencia en el primer orden de difracción es nula. Sin embargo conforme este producto va aumentando se obtiene un aumento de la eficiencia hasta alcanzar su valor máximo, el cual para redes sinusoidales en el primer orden de difracción es de aproximadamente el 33.8%. Tras él se vuelve a producir una disminución en la eficiencia al seguir aumentando el valor de $\Delta n \cdot d$.

A continuación, realizamos las medidas de la eficiencia en el primer orden de difracción ($q=1$) para el caso de irradiar nuestra muestra a RT y para el caso de irradiarla a elevada temperatura (80°C), empleando en ambos casos energías en torno a las óptimas. Así, el comportamiento obtenido es el siguiente:

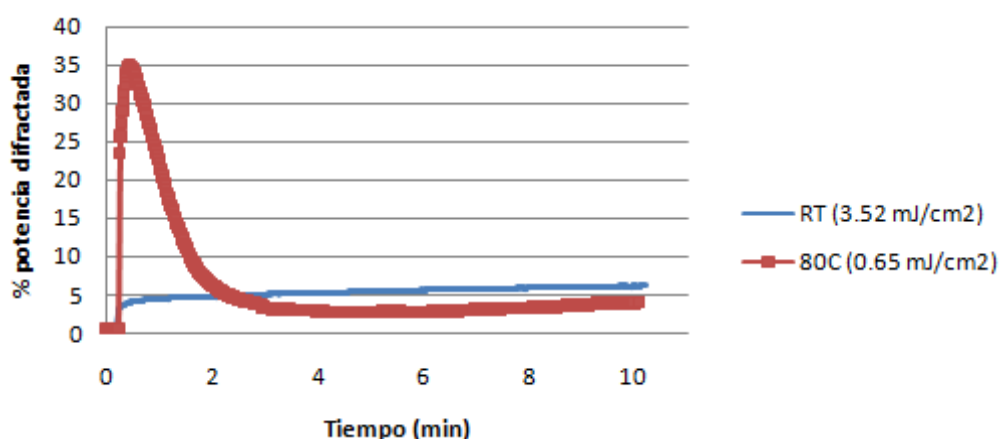


Figura 21 Evolución del porcentaje de potencia difractada en el primer orden de difracción por nuestra red durante los 10 primeros minutos tras su creación a RT y a elevada temperatura

Puede observarse que para la muestra expuesta a temperatura ambiente, la difracción tras la exposición holográfica aumenta rápidamente en una primera fase mientras que luego lentamente va ascendiendo hasta alcanzar valores del 6% tras los 10 minutos. Esto es debido a la limitada movilidad que tenemos en esta situación, tal y como se había descrito al comienzo de la sección 4. Resultados y discusión. Si inmediatamente después de la exposición se realiza la fase de calentamiento se obtienen redes con alturas de entorno 750nm en el caso de realizar el calentamiento a 80°C (evolución no mostrada). Sin embargo, para las muestras expuestas a alta temperatura (80°C) apreciamos un rápido aumento de la eficiencia debido a la reacción inmediata y alta movilidad que se produce desde el instante de la excitación con la irradiación de 4ns (alcanzándose valores de relieve de $\approx 1.6\mu\text{m}$). Dicho aumento de la eficiencia sigue creciendo hasta alcanzar un máximo en torno al 35% tras el cual la eficiencia disminuye siguiendo un comportamiento similar al descrito para redes sinusoidales (Figura 20). De este modo queda demostrado que la red obtenida mediante esta técnica alcanza el máximo teórico de redes sinusoidales, hecho consistente con las observaciones realizadas con SEM y confocal.

Esta diferencia en la cinética y en la modulación de los relieves alcanzados da idea de la importancia del fenómeno de la iniciación de la polimerización en la formación de la estructura de relieve mediante esta técnica de photoembossing.

Es conocido que los distintos radicales libres obtenidos tras la irradiación del fotoiniciador tienen la posibilidad de recombinarse dejando de ser efectivos en el proceso de polimerización, lo que supone una disminución en la altura de la estructura obtenida en el caso de photoembossing. [IV Khudyalkov y NJ Turro 2010]. Esta posibilidad de recombinarse está favorecida por las colisiones que sufren los radicales formados tras el proceso de escisión fotoinducida del fotoiniciador con las moléculas vecinas, fenómeno que se conoce como efecto jaula.

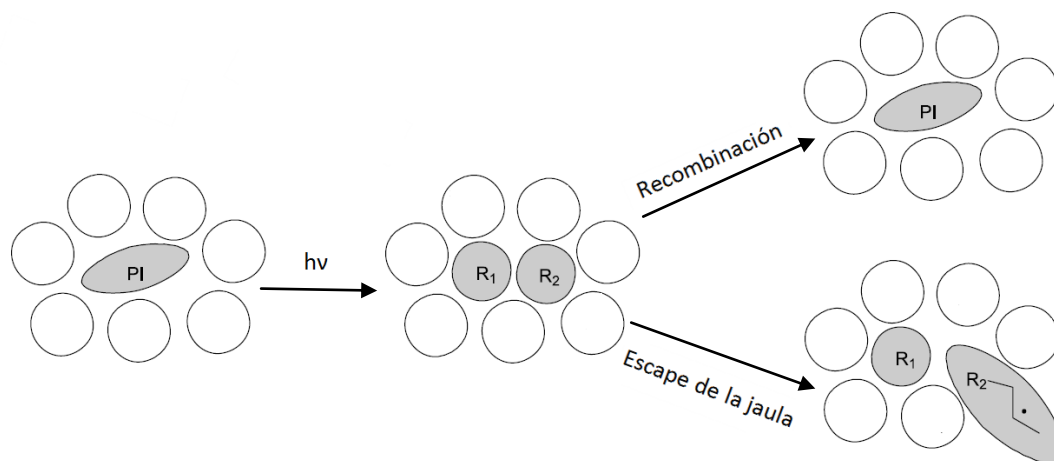


Figura 22 Representación del efecto jaula en el fotoiniciador (Adaptación de IV Khudyalkov y NJ Turro 2010)

La probabilidad de recombinarse es menor a altas temperaturas debido a la mayor movilidad molecular existente en estas condiciones que proporciona una mayor probabilidad de escape de la jaula, lo que aumenta la iniciación de la polimerización.

El hecho de que la activación del fotoiniciador sea más eficiente en el caso de realizar la exposición a alta temperatura, debido a la mayor posibilidad de escape de la jaula, podría ser la explicación de las

elevadas modulaciones registradas en las estructuras realizadas en estas condiciones de preparación.

Influencia de la cantidad de fotoiniciador

Para investigar más en detalle el efecto del fotoiniciador, realizamos un estudio de las alturas obtenidas con una nueva mezcla. Dicha mezcla contiene la misma cantidad de monómero, polímero y disolvente que la empleada en las muestras estudiadas hasta el momento pero sólo un 1% en peso de fotoiniciador.

Para este estudio, se prepararon películas de esta disolución mediante spin coating obteniendo un espesor de $\approx 10\ \mu\text{m}$, es decir algo mayor que el obtenido con la utilización del 5% de fotoiniciador.

En la Figura 23 se representan las alturas obtenidas a diferentes energías para muestras de 1% de fotoiniciador irradiadas a RT y calentadas a 80°C así como las obtenidas al irradiar directamente a 80°C de temperatura (realizando el calentamiento durante 10 minutos en ambos casos). También se han incluido los resultados obtenidos anteriormente en estas condiciones para las muestras del 5% de fotoiniciador a modo de poder realizar una mejor comparación.

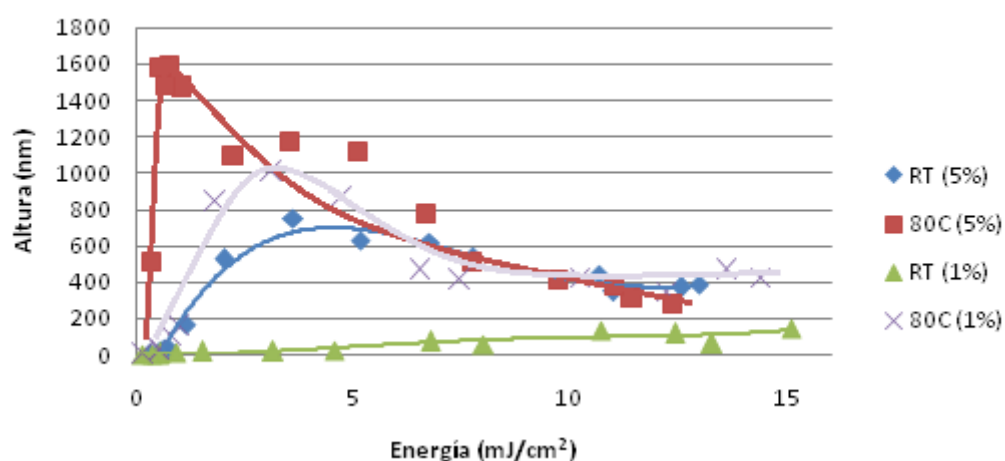


Figura 23 Alturas del relieve en una mezcla con el 5% y con el 1% de fotoiniciador en función de la dosis de energía aplicada a RT y curado a 80°C y aplicada directamente a 80°C (las líneas se han dibujado para guiar el ojo)

Por los datos obtenidos, observamos que las alturas detectadas en las muestras con la exposición a RT con un 1% de fotoiniciador son menores que las producidas empleando un 5% de fotoiniciador. Esto puede ser debido a que la cantidad de radicales existentes no es suficiente y por ello la polimerización no es efectiva.

Sin embargo, las alturas obtenidas con un 1% de fotoiniciador expuestas a 80°C son mayores que las alturas obtenidas con un 5% de fotoiniciador expuestas a RT y calentadas a 80°C . Esto puede ser debido a que la eficiencia de iniciación de la reacción de polimerización es mucho mayor a 80°C que a RT, ya que a RT existe una mayor probabilidad de recombinación del fotoiniciador lo que disminuye la capacidad de iniciar cadenas poliméricas.

Influencia del periodo de la red. Estudio de periodos cortos

Se conoce que mediante el proceso de photoembossing convencional las alturas obtenidas varían según el periodo de la red creada. En diversos estudios se ha observado que a menores periodos la dosis óptima de energía se alcanza para mayores energías y las alturas adquiridas en esos óptimos disminuyen notablemente conforme menor es el periodo. [C. Sánchez et al. 2005]

Por ello y para una mayor comprensión del comportamiento de la formación de las estructuras mediante la alternativa de photoembossing pulsado explorada en este trabajo realizamos a continuación un estudio, en las condiciones de temperatura de revelado óptimas (temperatura de curado de 80°C), de la formación de redes de relieve con un periodo inferior que el estudiado hasta ahora utilizando la mezcla con el 5% de fotoiniciador.

Para conseguir un menor periodo de red reducimos la distancia del portamuestras a los últimos espejos de los caminos ópticos de cada haz. Así colocando el portamuestras a una distancia de 67 cm y tras la optimización de la posición de los espejos para conseguir la interferencia sobre la nueva distancia obtenemos una estructura interferencial con un periodo aproximado de 4.5 micras.

En estas condiciones las alturas obtenidas en función de la dosis de energía empleada para los casos de exposición a temperatura 80°C y a RT con la subsiguiente fase de curado a 80°C son:

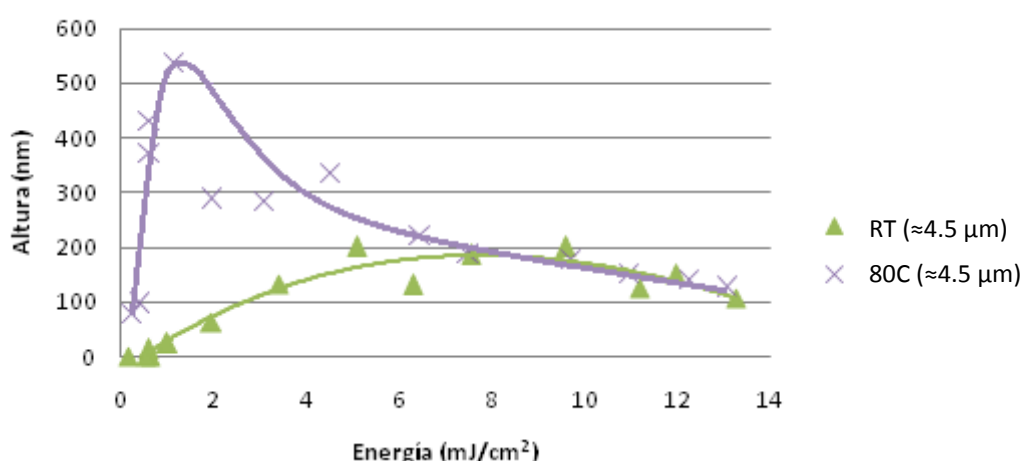


Figura 24 Alturas del relieve en una mezcla con periodo $\approx 4.5 \mu\text{m}$ en función de la dosis de energía aplicada a RT y curada a 80°C o aplicada directamente a 80°C (las líneas se han dibujado para guiar el ojo)

A la vista de los resultados obtenidos podemos observar que el relieve máximo obtenido en el caso de las muestras con un periodo de ≈ 4.5 micras expuestas a RT con el subsiguiente calentamiento a 80°C es de aproximadamente 200nm, la cual se alcanza durante un periodo extenso de energías (entre 5 y 10 mJ/cm²). Sin embargo, realizando la exposición a la temperatura de revelado (80°C) obtenemos alturas en las estructuras de relieve superficial de unos 540nm empleando energías bastante bajas de unos 1.15 mJ/cm². De esta manera se demuestra el potencial de esta alternativa de photoembossing con exposición a alta temperatura.

5. Resumen y Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha demostrado y desarrollado una nueva alternativa a la técnica de photoembossing con exposición a RT y subsiguiente calentamiento. Mediante la realización de photoembossing con exposición holográfica a alta temperatura se han podido desarrollar estructuras de relieve superficial en polímeros similares a las realizadas mediante la técnica de photoembossing convencional con un mayor aumento en la altura del relieve, llegando incluso a obtener estructuras de más del doble de altura. Se pasa de tener, en condiciones óptimas, alturas máximas de unos 750nm mediante la técnica convencional a obtener $\approx 1600\text{nm}$ de altura en estructuras realizadas mediante esta alternativa. Dicho efecto puede resultar debido a que mediante el empleo de esta nueva técnica de photoembossing con exposición holográfica a alta temperatura aumentamos considerablemente la posibilidad de escape del efecto jaula al que se enfrentan los radicales libres, que produce el fotoiniciador tras su escisión producida por luz UV, aumentando así de manera muy considerable la polimerización, consecuencia que se contempla en los resultados obtenidos. Además de la mejora obtenida en las alturas del relieve superficial creado, también se ha obtenido mediante la aplicación de esta alternativa una disminución del 80% de la energía de la holografía requerida para crear dichas estructura.

A lo largo de este trabajo también se ha realizado un estudio de la influencia en la altura de las estructuras de la temperatura en la que éstas se desarrollan, así como un estudio preliminar de la influencia del periodo corto de la red y de la cantidad de fotoiniciador empleado. Con estos estudios se ha demostrado que incluso para periodos cortos o mediante la utilización de 1% de fotoiniciador realizando las estructuras mediante esta alternativa se pueden conseguir estructuras con alturas de gran consideración (540 nm y entorno a 1micra respectivamente).

En conclusión, en este trabajo se ha demostrado, no solo la existencia de una alternativa para generar estructuras de relieve superficial en una película de fotopolímero, sino la mejora obtenida en las alturas de las estructuras realizadas mediante la técnica de photoembossing pulsado con exposición holográfica a alta temperatura. Esta alternativa nos permite tener un mayor control sobre la morfología de las microestructuras poliméricas de relieve superficial y por consiguiente una mayor eficiencia a la hora de realizar las estructuras de relieve, incluso en situaciones en las que apenas se apreciaban estructuras mediante la técnica de photoembossing convencional.

6. Bibliografía

- N.F. H.Brittain, L. Qiu, W. Wang, T. Peijs and C.W.M. Bastaansen. *Photoembossing of surface relief structures in in polymer films for biomedical applications*. J. Biomed. Mater. Res. (2014) Vol 102B, 214-220.
- S. Cabrini and S. kawata. *Nanofabrication Handbook*. Ed. CRC Press (2012).
- R.J. Collier, C.B. Burckhardt and L.H. Lin. *Optical Holography*. Ed. Academic Press (1971) Cap. 9.
- M. Dai, T.M. de Jong, C. Sánchez, O.T. Picot, D.J. Broer, T. Peijs and C.W.M. Bastaansen. *Surface structuring of bi-component fibres with photoembossing*. RSC Advances (2012) 2, 9964.
- M. Dai, O.T. Picot, N.F. Hughes-Brittain, T. Peijs and C.W.M. Bastaansen. *Formation of relief structures on fibres by photoembossing*. J. Mater. Chem. (2011) 21, 15527.
- M. Geissler and Y. Xia. *Patterning: Principles and Some New Development*. Adv. Mater. (2004) 16, No 15.
- J.W. Goodman. *Introduction to fourier optics*. Ed. McGraw-Hill (1968) Cap. 4.
- W.A. Green. *Industrial photoinitiators. A technical guide*. CRS Press (2010) Cap. 2.
- C.J. Hawker and T.P. Russell. *Block copolymer lithography: Merging "Bottom-up" with "Top-down" processes*. MRS Bulletin (2005) Vol 30, 952.
- K. Hermans. *Latent Structured Thermally Developed Reliefs*. Tesis Doctoral. Technische Universiteit Eindhoven (2009).
- K. Hermans, S.Z. Hamidi, A.B. Spoelstra, C.W.M. Bastaansen and D.J. Broer. *Rapid, direct fabrication of antireflection-coated microlens arrays by photoembossing*. Appl. Opt. (2008) Vol 47, No 35.
- K. Hermans, F.K. Wolf, J. Perelaer, R.A.J. Janssen, U.S. Schubert and C.W.M. Bastaansen. *High aspect ratio surface relief structures by photoembossing*. Appl. Phys. Let. 91, 174103 (2007).
- I.V. Khudyakov and N.J. Turro. *Cage effect dynamics under photolysis of photoinitiators*. Des. Monom. Polym. 13 (2010) 487-496.
- Z. Nie and E. Kumacheva. *Patterning surfaces with functional polymers*. Nature materials (2008) Vol 7, 277-290.
- J. Perelaer, K. Hermans, C.W.M. Bastaansen, D.J. Broer and U.S. Schubert. *Photo-embossing surface relief structures with an increased aspect ratios by addition of a reversible addition-fragmentation chain transfer agent*. Adv. Mater. (2008) 20, 3117-3121.
- O.T. Picot, R. Alcalá, C. Sánchez, M. Dai, N.F. Hughes-Brittain, D.J. Broer, T. Peijs and C.W.M. Bastaansen. *Manufacturing of surface relief structures in moving substrates using photoembossing and pulsed-interference holography*. Macromol. Mat. & Eng. (2013) 298, 33-37.
- C. Sánchez, B.J. Gans, D. Kozodaev, A. Alexeev, M.J. Escuti, C. Hessch, T. Bel, U.S. Schubert, C.W.M. Bastaansen and D.J. Broer. *Photoembossing of periodic relief structures using polymerization-induced diffusion: A combinatorial study*. Adv. Mater. (2005) 17, 2567-2571.
- L.H. Sperling. *Introduction to physical polymer science*. 4º Edición. Ed. Wiley (2006) Cap. 1.
- M. Totzeck, W. Ulrich, A. Göhnermeier and W. Kaiser. *Pushing deep ultraviolet lithography to its limits*. Nature Photonics (2007) Vol. 1, 629-631.

- C. de Witz, C. Sánchez, C. Bastiaansen and D.J. Broer. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Ed. Wiley-VCH (2005) Cap. 19.